

**DELPHION**

No active trail

Select OR

Select OR

RESEARCH

PRODUCTS

INSIDE DELPHION

Log Out Work Files Saved Searches

My Account

Search: Quick/Number Boolean Advanced Derwent

Help

**The Delphion Integrated View: INPADOC Record**Buy Now: ☒ PDF | [More choices...](#)Tools: Add to Work File: [Create new Work File](#) ☐ [Add](#)View: Jump to: [Top](#) ☐[Email this to a friend](#)Title: **JP02971447B2:**Country: **JP** JapanKind: **B2** Published registered Patent Specification (See also: [JP11350380A2](#))High  
Resolution

Inventor: see Assignee

Assignee: None

Published / 1999-11-08 / 1998-06-02

Filed:

Application **JP1998000152814**

Number:

IPC Code: **D21H 17/14; D21H 21/24;**

ECLA Code: None

Priority 1998-06-02 **JP1998000152814**

Number:

INPADOC None

Buy Now: [Family Legal Status Report](#)

Legal Status:

Designated CA EP JP US DE ES FR GB

Country:

Family:

Buy PDF	Publication	Pub. Date	Filed	Title
<input checked="" type="checkbox"/>	<a href="#">WO9963156A1</a>	1999-12-09	1999-06-02	PAPER BULKING AGENTS
	<a href="#">US6599392B1</a>	2003-07-29		
<input checked="" type="checkbox"/>	<a href="#">US6599392</a>	2003-07-29	2000-02-02	Paper bulking promoter
<input checked="" type="checkbox"/>	<a href="#">JP11350380A2</a>	1999-12-21	1998-06-02	BULKING AGENT FOR PAPER
<input checked="" type="checkbox"/>	<a href="#">JP02971447B2</a>	1999-11-08	1998-06-02	
<input checked="" type="checkbox"/>	<a href="#">ES2229018T3</a>	2005-04-16	1999-06-02	USO DE UN COMPUESTO ESTER CONTENIENDO GRUPOS OXIALQUILENO COMO PROMOTOR DE VOLUMEN PARA PAPEL Y METODO PARA PRODUCCION DE UN PAPEL ABULTADO.
<input checked="" type="checkbox"/>	<a href="#">ES2207222T3</a>	2004-05-16	1999-06-02	USO DE UN COMPUESTO TIPO ESTER COMO PROMOTOR ESTABILIZADOR DE PAPEL Y

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 1)

(11) 特許番号

第2971447号

(45) 発行日 平成11年(1999)11月8日

(24) 登録日 平成11年(1999)8月27日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

D 2 1 H 17/14

D 2 1 H 17/14

21/24

21/24

請求項の数4(全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平10-152814

(22) 出願日 平成10年(1998)6月2日

審査請求日 平成10年(1998)10月14日

(73) 特許権者 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72) 発明者 田所 敬章

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社  
研究所内

(72) 発明者 池田 康司

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社  
研究所内

(72) 発明者 池永 尚之

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社  
研究所内

(74) 代理人 弁理士 古谷 馨 (外3名)

審査官 洲野 留香

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 紙用嵩高剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 多価アルコールと脂肪酸のエステル化合物及び多価アルコールと脂肪酸のエステル化合物であって当該エステル化合物1モル当たり平均で0モル超12モル未満の炭素数2～4のオキシアルキレン基を有するエステル化合物から選ばれる、1モルの多価アルコール当たりアルコール中のOHが10～95当量%エステル置換され、HLB が1～14、融点が100℃以下のエステル化合物からなる紙用嵩高剤。

【請求項2】 多価アルコールが、エーテル基を含んでいてもよい総炭素数2～24の2～14価のアルコールである請求項1記載の紙用嵩高剤。

【請求項3】 脂肪酸が炭素数1～24の脂肪酸である請求項1又は2記載の紙用嵩高剤。

【請求項4】 エステル化合物が、オキシアルキレン基

を含まない請求項1～3の何れか1項記載の紙用嵩高剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、パルプ原料を抄紙して得られたシートの嵩高を向上させ、且つサイズ剤の効果を低減させない紙用嵩高剤に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年高品質、例えば印刷適性やボリューム感に優れた紙が求められるようになってきている。この印刷適性やボリューム感は紙の嵩高さと密接に関係があり従来より種々の嵩高向上方法が試みられてきた。例えば架橋パルプを用いたり（特開平4-185792号など）、合成繊維との混抄による方法（特開平3-269199号など）、パルプ繊維間に無機物等の充填物を満たしたり

3

(特開平 3-124895号など)、空隙をもたらすなどの方法(特開平 5-230798号など)があるが、パルプのリサイクルが不可能であったり、紙の平滑度が損なわれたりする。特定のアルコール及び/又はそのポリオキシアルキレン付加物を含有する紙用嵩高剤(W098/03730号)も開示されているが、通常併用されるサイズ剤の効果が十分に発揮できない場合がある。更に、脂肪酸ポリアミドポリアミン型の嵩高剤が市販されているが、その性能は十分でない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、添加量が少なくても十分な嵩高効果が得られ、更に製紙工程で添加されるサイズ剤の性能をも低下させない紙用嵩高剤の提供である。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、多価アルコールと脂肪酸のエステル化合物及び多価アルコールと脂肪酸のエステル化合物であって当該エステル化合物 1 モル当たり平均で 0 モル超 12 モル未満の炭素数 2~4 のオキシアルキレン(以下 OA と表記する)基を有するエステル化合物から選ばれる HLB が 1~14、融点が 100℃ 以下のエステル化合物からなる紙用嵩高剤を提供する。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明の紙用嵩高剤となるエステル化合物は、

①多価アルコールと脂肪酸のエステル化合物(OA基を含まないエステル化合物)であって、HLB が 1~14、融点が 100℃ 以下のもの

②多価アルコールと脂肪酸のエステル化合物であって、当該エステル化合物 1 モル当たり平均で 0 モル超 12 モル未満の炭素数 2~4 の OA 基を有し、HLB が 1~14、融点が 100℃ 以下のもの

である。これらは両者を併用してもよく、更にそれぞれは 2 種以上を使用してもよい。

【0006】本発明のエステル化合物を構成する多価アルコールは、エーテル基を含んでいてもよい総炭素数 2~24 の 2~14 価アルコールが好ましい。2 価アルコールとしては、エーテル基を含んでいてもよい総炭素数 2~10 のもの、例えばプロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ブチレングリコール、ジブチレングリコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコールが、3 価以上のアルコールとしては、エーテルを有していてもよい総炭素数 3~24 のアルコールで、1 分子中の総水酸基数/総炭素数=0.4~1 であるもの、例えばグリセリン、ポリ(n=2~5)グリセリン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、アラビトール、ソルビトール、スタキオース、エリトリット、アラビット、マンニット、グルコース、ショ糖などが挙げられる。好ましくはエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、エ

4

ーテル基を有していてもよい総炭素数 3~12 のアルコールで、1 分子中の水酸基数/総炭素数=0.5~1 である 3 価以上のアルコールである。更に好ましくはグリセリン、ポリ(n=2~4)グリセリン、ペンタエリスリトールである。

【0007】また、本発明のエステル化合物を構成する脂肪酸は、炭素数 1~24、好ましくは炭素数 10~22 の脂肪酸が挙げられ、飽和、不飽和、直鎖、分岐鎖の何れでもよく、特に直鎖飽和脂肪酸が好ましい。更に好ましくは、ラウリン酸、ステアリン酸、パルミチン酸、オレイン酸、ミリスチン酸、ペヘン酸である。

【0008】本発明のエステル化合物は、従来公知のエステル化反応及びアルキレンオキサイド付加反応を行うことで得ることができる。例えば、脂肪酸と多価アルコールの混合物に要すればエステル化触媒を添加し、150~250℃ で反応させることによりエステル化合物が得られ、更にアルカリ触媒等の存在下にアルキレンオキサイドを付加することにより、アルキレンオキサイド付加物が得られる。また、脂肪酸あるいは多価アルコールにアルキレンオキサイドを付加後、エステル化してもよい。更に脂肪酸にアルキレンオキサイド付加のみを行って得られる場合もある。

【0009】本発明のエステル化合物のエステル平均置換度は 0 より大きく、好ましくは 1 モルの多価アルコール当たり、アルコール中の OH が 10~95 当量%置換されたものであり、特に 1 モルの多価アルコール当たり 1~2 モルの脂肪酸基を有するものである。

【0010】本発明の紙用嵩高剤として、炭素数 2~4 の OA 基を含むエステル化合物を用いる場合、その数は、エステル化合物 1 モル当たり平均で 0 モル超 12 モル未満であり、6 モル以下、具体的には 0.1~6 モルが好ましい。なお、エチレングリコール等のように OA 基となり得る多価アルコールを使用した場合においては、それらも OA 基の数に算入する。OA 基は、炭素数 2~4 のアルキレンオキサイドを付加することで形成される。アルキレンオキサイドはエチレンオキサイド(E0)、プロピレンオキサイド(P0)が好ましい。これらは E0、P0 あるいは E0 と P0 の混合の何れでもよい。本発明では、OA 基を含まないエステル化合物を紙用嵩高剤として用いることが特に好ましい。

【0011】本発明のエステル化合物は、HLB が 1~14、好ましくは 1.5~10、更に好ましくは 2.5~6 の範囲内にある。HLB は界面活性剤の親水性の尺度であり、値が大きいほど親水性が高くなる。本発明では、グリフィンの方法に準じて各化合物の HLB を下記の式で算出する。

【0012】

【数 1】

$$HLB = \frac{\text{親水基部分の分子量}}{\text{エステル化合物の分子量}} \times 20$$

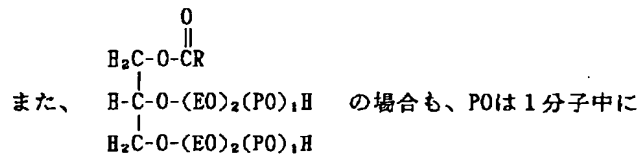
【0013】ただし、本発明における親水基とは、エス\*

(2)  $-(RO)_n-$  (R : 炭素数 3 ~ 4 のアルキレン基、

$n < 2.0$  (但し  $n$  は 1 分子中の合計) )

例えば、 $RCOO-(PO)_{1.5}H$  の下線部分は親水基である。

しかし、 $RCOO-(PO)_{2.0}H$  の下線部分は疎水基である。



合計 2 モルあるので、何れの PO 基も疎水基である。

【0015】(3) エーテル基を有していてもよい総炭素数 3 ~ 24 の 3 価以上のアルコールであって、1 分子中の総水酸基数 / 総炭素数 = 0.4 ~ 1 であるものに由来する基。

(4) カルボニル基に隣接する酸素原子。

【0016】また、本発明のエステル化合物は、取り扱い性、サイズ性能保持の点より、融点が 100 °C 以下であり、好ましくは -15 °C 以上 80 °C 以下、更に好ましくは 20 °C 以上 70 °C 以下である。融点は、予め冷却して固体としたエステル化合物を示差走査熱量測定装置 (DSC) にて測定 (昇温速度 2 °C / 分) した際の、ピークの立ち上がりの温度とする。

【0017】本発明のエステル化合物としては、HLB が 2 ~ 8 で融点が 10 ~ 70 °C のものが好ましく、より好ましくは HLB が 2 ~ 7 で融点が 45 ~ 70 °C のものである。この範囲のものは、嵩高効果とサイズ効果 (サイズ剤の効果の維持) により好ましい結果が得られる。

【0018】本発明の紙用嵩高剤は、抄紙工程の何れかにおいて添加されるものであり、液体品はそのままで添加してもよいが、固体品は粉碎後あるいは加熱溶解して又は水等で希釈して添加してもよい。また、要すればノニオン系、アニオン系、カチオン系、ポリマー系、好ましくはノニオン系の界面活性剤を乳化剤もしくは分散剤として使用してもかまわない。その際の本発明の紙用嵩高剤と界面活性剤との比率は、[本発明の紙用嵩高剤] / 界面活性剤 = 99.5 / 0.5 ~ 70 / 30 (重量比)、好ましくは 98 / 2 ~ 80 / 20 である。

【0019】本発明の嵩高剤を適用できるパルプ原料としては、TMP (サーモメカニカルパルプ) 等の機械パルプ、LBKP (広葉樹晒パルプ) 等の化学パルプなどのヴァージンパルプから、各種古紙パルプに至るもので広くパルプ一般に適用できるものである。また、本発

\*テル化合物中の下記の基をいう。

(1)  $-(CH_2CH_2O)_m-$

【0014】

【化 1】

明の嵩高剤の添加場所としては、パルプ原料の希薄液が金網を進む間に濾水されて紙層を形成するまでの抄紙工程であれば特に限定するものではないが、例えば工場ではレファイナー、マシンチェスト、ヘッドボックスで添加するなど均一にパルプ原料にブレンドできる場所が望ましい。なお、本発明の嵩高剤はパルプ原料に添加後、そのまま抄紙され紙上に残存する。本発明の紙用嵩高剤の添加量は、パルプ原料に対して 0.01 ~ 10 重量%、好ましくは 0.1 ~ 5 重量% であるが、系によっては 0.1 ~ 1 重量% の少量添加でも優れた嵩高効果が得られる。

【0020】本発明の紙用嵩高剤を用いて得られたパルプシートは、無添加品に比べて緊度 (測定方法は、後述の実施例記載の方法による) が 5 % 以上、好ましくは 7 % 以上低いことがより好ましい。

【0021】なお、抄紙時にはロジン、アルキルケテンダイマー、ゼラチン、デンプン、ラテックス等のサイズ剤の他、填料、歩留り向上剤、濾水性向上剤、紙力向上剤等が添加されてもよい。サイズ剤は紙の表面や内部の空隙を耐水性物質でふさぎ、水やインキの浸透を抑えるものであり、パルプスラリーに添加したり (内面サイジング)、抄紙した紙に塗布する (表面サイジング) ことにより、処理される。サイズ剤は、紙の種類などにもよるが、通常はパルプ原料に対して 0.01 ~ 1.0 重量% 添加される。本発明の紙用嵩高剤は、サイズ性能を保持する効果にも優れるため、サイズ剤を併用して嵩高高性能パルプシートを得る製造方法に好適である。

【0022】

【実施例】実施例 1 ~ 24 及び比較例 1 ~ 10

【パルプ原料】パルプ原料としては下記に示される古紙パルプ及びヴァージンパルプを用いた。

<古紙パルプ>古紙パルプは市中回収された原料古紙 (新聞紙 / チラシ = 70 / 30%) に温水及び水酸化ナトリ

7

ウム（対原料）1%（重量基準、以下同じ）、珪酸ソーダ（対原料）3%、30%過酸化水素水（対原料）3%、脱墨剤として、牛脂／グリセリン（1：1）E070モルP010モルブロック付加物（平均付加モル数）0.3%（対原料）を加え、離解後フロテーション処理、水洗、濃度調整を行い得た1%の脱墨パルプスラリーを用いた。このもののフリーネスは220mlであった。

＜ヴァージンパルプ＞ヴァージンパルプはLBKP（広葉樹晒パルプ）を、室温下叩解機にて離解、叩解して1%のLBKPスラリーとしたものを用いた。このもののフリーネスは420mlであった。

【0023】〔抄紙方法〕1%のパルプスラリーを抄紙後のシートの秤量が60g/m<sup>2</sup>になるように、上記パルプを量り取ってからpHを硫酸バンドで4.5に調整した。それから表1、2に示す種々の嵩高剤を対パルプ0.8%、サイズ剤としてロジンサイズを対パルプ0.5%添加し、攪拌後、角型タッピ抄紙機にて80メッシュワイヤーで抄紙しシートを得た。抄紙後のシートは、3.5kg/cm<sup>2</sup>で2分間プレス機にてプレスし、鏡面ドライヤーを用い105℃で1分間乾燥した。乾燥されたシートを20℃、湿度65%の条件で1日間調湿してから紙の嵩高性、サイ

8

ズ度を下記方法で測定した。測定値は10回の平均値である。結果を表3に示す。

【0024】＜評価項目・方法＞

・嵩高性（緊度）

調湿されたシートの秤量（g/m<sup>2</sup>）と厚み（mm）を測定し、下記計算式により緊度（g/cm<sup>3</sup>）を求めた。

計算式：嵩高性（緊度）＝（秤量）／（厚み）×0.001

緊度は絶対値が小さいほど嵩が高く、また緊度の0.02の差は有意差として十分に認識されるものである。

・サイズ性

JIS P 8122-54 の紙のステキヒトサイズ度試験方法で行った。すなわち、シャーレに入れた20±1℃の2%ロダンアンモニウム溶液上に抄紙された紙の試験片（2cm×2cm）を浮かべると同時に、同じ温度の1%の塩化第二鉄の溶液をピペットで1滴試験片上に滴下してから試験片上に3個の赤色の斑点が現れるまでの秒数を計り、それをもってサイズ度とする。サイズ度はブランク（比較例1）の80%以上の値を保持することが作業上好ましい。

【0025】

【表1】

		紙 用 嵩 高 剤				
		エステル化合物	AO種類及び 付加モル数	AO 付加 形態	HLB	融点 (°C)
実 施 例	1	エチレングリコールモノラウレート	—	—	5.0	-2
	2	ステアリン酸モノグリセリド	—	—	5.1	66
	3	ペンタエリスリトールモノステアレート	—	—	6.7	52
	4	プロピレングリコールセスキパルミテート	—	—	3.7	41
	5	ソルビタンモノミリステート	—	—	8.7	30
	6	アラビトールジオレエート	—	—	4.4	25
	7	ソルビトールトリラウレート	—	—	4.9	11
	8	サッカロースモノオレエート	—	—	11.3	59
	9	エチレングリコールモノベヘネート	—	—	3.2	64
	10	ジグリセリンモノミリステート	—	—	8.8	52
	11	ジペンタエリスリトールジパルミテート	—	—	6.9	49
	12	トリグリセリンセスキオレエート	—	—	7.8	12
	13	テトラグリセリンモノステアレート	—	—	10.8	61
	14	スタキオースモノオレエート	—	—	14.3	37
	15	エチレングリコールモノオレエート	EO1モル	—	5.7	-3
	16	ラウリン酸モノグリセリド	PO0.4モル	—	7.7	45
	17	ペンタエリスリトールモノミリステート	EO2モル PO2モル	ブロック	8.1	18
	18	プロピレングリコールモノパルミテート	EO1.5モル PO4モル	ランダム	4.6	13
	19	ソルビタンモノラウレート	EO6モル	—	14.0	-4
	20	キシリトールモノステアレート	PO2モル	—	5.7	41
	21	マンニトールセスキオレエート	EO6モル PO4モル	ブロック	8.4	5
	22	ソルビタンモノステアレート	EO11.5モル	—	14.3	19
	23	ジエチレングリコールモノデシレート	EO2モル PO5モル	ランダム	6.0	-1
	24	実施例3の乳化物	—	—	—	—

AO付加モル数は、エステル化合物1モルに対する平均付加モル数である。  
ブロック付加の場合は、EO、POの順に付加を行う。

【0026】（注）実施例24の組成は、実施例3／ポリ  
オキシエチレン（EO平均付加モル数10）ソルビタンモノ  
ラウレート＝95／5（重量比）の10%乳化物である。

【0027】  
【表2】

		紙 用 嵩 高 剤				
		エステル化合物	AO種類及び 付加モル数	AO 付加 形態	HLB	融点 (°C)
比 較 例	1	ブランク(嵩高向上剤無し)	—	—	—	—
	2	ラウリルアルコール	EO3モル PO1モル	ブロック	11.0	5
	3	C <sub>12~13</sub> のオキソアルコール	EO1.5モル	—	6.4	-2
	4	デシルアルコール/ソルビタトリオレートEO30モル付 加物=80/20(重量比)混合物	—	—	4.3	2
	5	ソルビトールテトラオレート	EO30モル	—	11.7	-10
	6	ソルビタンモノパルミテート	EO20モル	—	16.3	-14
	7	硬化ヒマシ油	—	—	1.9	84
	8	市販品嵩高剤「バイボリウムPリキッド」 (脂肪酸ホリヤミドホリヤミン型、バイエル社製)	—	—	—	—
	9	ソルビタンモノオレート	EO12モル	—	14.5	-5
	10	フタル酸ジステアリル	—	—	1.0	45

AO付加モル数は、単量体エステル1モルに対する平均付加モル数である。

ブロック付加の場合は、EO、POの順に付加を行う。

【0028】

【表3】

		古紙パルプ		LBKP	
		緊 度 (g/cm <sup>3</sup> )	サイズ度 (秒)	緊 度 (g/cm <sup>3</sup> )	サイズ度 (秒)
実 施 例	1	0.339	58	0.382	66
	2	0.315	73	0.361	82
	3	0.313	72	0.360	82
	4	0.327	67	0.372	76
	5	0.330	64	0.376	72
	6	0.331	63	0.377	71
	7	0.335	61	0.377	67
	8	0.326	70	0.369	78
	9	0.318	72	0.362	82
	10	0.320	71	0.364	81
	11	0.324	69	0.367	78
	12	0.338	62	0.378	67
	13	0.317	72	0.363	81
	14	0.332	65	0.379	73
	15	0.340	57	0.384	68
	16	0.322	69	0.366	78
	17	0.338	62	0.380	70
	18	0.337	62	0.379	69
	19	0.344	56	0.388	65
	20	0.328	68	0.373	76
	21	0.339	59	0.383	68
	22	0.342	57	0.387	66
	23	0.341	57	0.385	67
	24	0.313	71	0.360	82
比 較 例	1	0.376	70	0.413	80
	2	0.362	0	0.404	0
	3	0.362	9	0.405	10
	4	0.365	0	0.406	0
	5	0.367	0	0.407	0
	6	0.363	0	0.404	0
	7	0.374	16	0.412	17
	8	0.372	0	0.411	0
	9	0.360	8	0.403	10
	10	0.373	15	0.412	17

(7)

特許 2 9 7・1 4 4 7 号

14

【0029】

【発明の効果】本発明の紙用嵩高剤によれば、少量の添加でも優れた嵩高効果が得られ、且つサイズ剤の効果を損なうことなく嵩高なシートを得ることができる。

【要約】

【課題】 サイズ剤の効果を損なうことなく嵩高なシートを得る。

【解決手段】 多価アルコールと脂肪酸のエステル化合物及び多価アルコールと脂肪酸のエステル化合物であって当該エステル化合物 1 モル当たり平均で 0 モル超 12 モル未満の炭素数 2 ～ 4 のオキシアルキレン基を有するエステル化合物の中から選ばれる HLB が 1 ～ 14、融点が 100℃以下のエステル化合物を、紙用嵩高剤として用いる。

20

30

フロントページの続き

- (72) 発明者 森 厚人  
和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社  
研究所内
- (72) 発明者 石橋 洋一  
和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社  
研究所内
- (72) 発明者 石井 保夫  
和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社  
研究所内

- (56) 参考文献 特開 昭57-101096 (J P, A)  
CASEY編、大江礼三郎訳、「紙及びパルプ 第2巻」、中外産業有限会社  
発行、昭和59年2月、100頁左欄1-8  
行

- (58) 調査した分野(Int. Cl.<sup>6</sup>, D B名)  
D21H 17/14  
D21H 21/22 - 21/24